КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том XLVII 1985 № 5

УДК 541.182:537.363.001

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИОНОФОРЕЗА КОЛЛОИДОВ

Шилов Г. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.

Обсуждается применение принципа локального равновесия к теории электрокинетических явлений. Упрощения, вносимые последовательным применением этого принципа в исходную систему уравнений Стокса, Нернста — Планка и Пуассона — Больцмана, не связаны ни с какими приближениями, поскольку указанные уравнения основаны на локальном равновесии. Выражение для объемной силы в уравнении Стокса приведено к виду, симметричному относительно градиентов потенциала и концентрации электролита (выписано также выражение ее через градиенты химических потенциалов отдельных ионных компонент). Таким образом, доказано принципиальное равноправие электрических и концентрационных воздействий на двойной электрический слой — равноправие, имеющее место не только на уровне наблюдаемых эффектов, но и на уровне исходных уравнений теории. Обсуждается физическая причина «диффузионной» силы (объемной силы, действующей в пределах ДС и пропорциональной градиенту концентрации). Указано, что она обусловлена притяжением дисперсной частицы к адсорбирующимся на ее поверхности молекулам или ионам. На основе представления о «диффузионных» силах обсуждается качественная картина диффузиофореза и ионофореза.

В предыдущем сообщении [1], посвященном изложению первоначальных сооображений по поводу ионофореза, т. е. движения коллоидных частиц в поле градиента химического потенциала одного иона, не объяснялась физическая причина этого явления. Предсказание существования ионофореза основывалось на существовании электрофореза и диффузиофореза. В данной работе показано, что существование ионофореза вытекает из тех же предпосылок, из которых вытекает существование электрофореза и диффузиофореза, а именно из представления о диффузном двойном электрическом слое (ДС).

Принцип локального равновесия в задачах электрокинетики. Постулат о существовании локального равновесия является одним из основных принципов термодинамики, определяющим возможность применения ее к огромному количеству практически важных задач. «Время релаксации растет с увеличением размеров системы. В силу этого обстоятельства отдельные малые части системы сами по себе приходят в равновесное состояние значительно быстрее, чем происходит установление равновесия между различными малыми частями. Это значит, что каждая малая часть системы описывается своей функцией распределения, но значения параметров распределения для разных частей различны. В таком случае говорят, что система находится в неполном равновесии. С течением времени неполное равновесие переходит в полное, причем параметры для каждой малой части, медленно изменяясь со временем, в конце концов становятся одинаковыми вдоль всей замкнутой системы» [2, с. 27]. «Согласно классической теории теплоты, такие величины, как температура, энтропия и т. п., для неравновесных состояний не определяются. Эта трудность преодолевается с помощью гипотезы целлулярного (локального) равновесия. Она дает возможность применять параметры термостатического равновесного состояния и соотношения, существующие между ними, для неравновесных систем. Понятие о целлулярном равновесии непрерывных систем включает в себя гипотезу, согласно которой континуум является суммой элементарных областей (целл), где выполняется условие равновесия» [3, с. 108]. «Постулат о локальном равновесии, очевидно, ограничивает область

применимости развиваемой теории. С макроскопической точки зрения область применимости теории можно установить, только сравнивая ее выводы с экспериментом. Раньше существовало мнение, что предположение о локальном равновесии является довольно сильным требованием, которое выполняется лишь в системах, очень мало отличающихся от равновесных. Однако в настоящее время благодаря успехам необратимой термодинамики, с одной стороны, и на основании кинетических исследований Мейкснера, Пригожина и Рейка — с другой, можно с уверенностью утверждать, что локальное равновесие существует и в системах, весьма далеких от равновесия» [3, с. 112].

Выпишем основную систему уравнений, используемую для описания электрокинетических явлений, и рассмотрим, как в ней используется этот принцип. Система эта состоит из уравнений Стокса для течения ползучести вязкой жидкости, уравнений конвективной электродиффузии для ионов и уравнения Пуассона — Больцмана для двойного слоя

$$\begin{gathered}\eta\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,v+\nabla p-f=0\\ \mathrm{div}\,v=0\\ \mathrm{div}\,(j^{\pm}+c^{\pm}v)=0\\ \Delta\Phi=-\frac{4\pi F}{\varepsilon}(z^{+}c^{+}-z^{-}c^{-})\\ j^{\pm}=-D^{\pm}\nabla c^{\pm}\mp\frac{z^{\pm}F}{RT}D^{\pm}c^{\pm}\nabla\Phi\\ f=-F(z^{+}c^{+}-z^{-}c^{-})\nabla\Phi\end{gathered}\qquad(1)$$

где v — скорость жидкости; p — локальное давление; η — вязкость жидкости; f — объемная сила; $c^{\pm}$ — концентрации ионов; Φ — электрический потенциал; $D^{\pm}$ — коэффициенты диффузии ионов; $j^{\pm}$ — электродиффузионные потоки ионов; ε — диэлектрическая проницаемость жидкости; F — постоянная Фарадея; $z^{\pm}$ — отношение заряда иона к заряду электрона. Обычно считается, что локальное равновесие необходимо только для того, чтобы связать концентрации ионов с потенциалом в ДС и замкнуть таким образом задачу о распределении потенциала. На самом деле принцип локального равновесия используется в системе (1) гораздо существеннее.

Во-первых, коллоидный раствор с точки изрения уравнений (1) представляет собой непрерывную систему, в каждой точке которой определены перечисленные выше поля. Следовательно, поля эти представляют собой средние величины, относящиеся к некоторым малым объемам, содержащим, однако, достаточное количество молекул воды и ионов. Эти объемы участвуют в процессах, но сами при этом не изменяются: внутренние степени свободы в них находятся в состоянии полного равновесия. Если это не так, если важную роль играют процессы изменения самих малых объемов, то применение системы (1) лишено смысла (например, при описании структуры ударной волны или области электрического пробоя).

Во-вторых, уравнения Нернста — Планка для электродиффузионных потоков, связывающие их с градиентами электрохимических потенциалов ионов, могут быть использованы только в том случае, если для электрохимических потенциалов приняты равновесные выражения для связи их с концентрациями ионов и электрическим потенциалом. Бессмысленно поэтому говорить об обосновании или установлении границ применимости принципа локального равновесия, исходя из этих уравнений, поскольку сама формулировка уравнений Нернста—Планка полностью основана на локальном равновесии.

Таким образом, принцип локального равновесия не является чем-то посторонним по отношению к системе (1), а, наоборот, является исходным моментом в ее формулировании и условием ее применимости.

Нетрудно, однако, заметить, что не все полезные следствия этого принципа использованы в системе (1); использование этих следствий позволяет не только существенно упростить задачу, но и обнаружить некоторые свойства системы (1), не вполне очевидные на первый взгляд. Рассмотрим состояние полного равновесия. В этом случае течение жидкости отсутствует, однако поля давления, потенциала и концентраций ионов не постоянны. Причиной этого непостоянства является заряд ДС коллоидных частиц. В пределах ДС концентрации связаны с потенциалом формулами Больцмана

$$c^{\pm} = \frac{c_0}{z^{\pm}} \exp\left(\mp \frac{z^{\pm}F\Phi}{RT}\right) \tag{2}$$

(c_0 — нормальная концентрация равновесного с системой раствора), а давление — формулой типа барометрической

$$p = RTc_0 \left[\frac{\exp(-z^{+}\Phi) - 1}{z^{+}} + \frac{\exp(z^{-}\Phi) - 1}{z^{-}}\right] \tag{3}$$

Причина этого давления та же, что и в атмосфере: подобно тому как молекулы газов притягиваются к Земле, противоионы притягиваются к поверхности частицы и давят на нее. Аналогия тем более содержательная, что при сближении частиц, когда их двойные слои начинают перекрываться, давление сжимаемых противоионных «атмосфер» препятствует сближению — на этом представлении основана теория электростатической компоненты расклинивающего давления Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека. Нетрудно видеть, что значение этого давления дается формулой (3), в которой потенциал взят в центре зазора между пластинами. Вывод формул (2), (3) из системы (1) не является доказательством их справедливости: ничего другого нельзя было и ожидать, так как система (1) основана на локальном равновесии, а полное равновесие является предельным случаем неполного, или локального равновесия. Изменение концентрации, выражаемой формулой (2), не приводит к появлению диффузионного потока, поскольку он полностью компенсируется встречным электромиграционным потоком; перепад давления, выражаемый формулой (3), не приводит к течению жидкости, поскольку он полностью скомпенсирован объемной силой. За пределами ДС электрический потенциал обращается в нуль, а концентрации и давление постоянны.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда коллоидный раствор подвергается некоторому внешнему воздействию, например сквозь него течет электрический ток. При этом потенциал изменяется не только в пределах ДС, но и за его пределами; однако раствор за пределами ДС попрежнему электронейтрален, т. е. концентрации ионов не выражаются более формулами (2). Это означает, что физический смысл потенциала, порождающего электрический ток, и потенциала, входящего в формулу (2), различен. Это различие, однако, никак не отражено в системе (1), которая имеет одинаковый вид как при полном равновесии, так и при протекании неравновесных процессов. А между тем различие физического смысла перепадов концентрации, электрического потенциала и давления, порождающих потоки, и перепадов, имеющих место в равновесии, должно иметь математическое выражение: эти величины должны удовлетворять разным уравнениям. Следовательно, систему уравнений (1) можно расщепить на две: уравнения для равновесных величин и для неравновесных.

Чтобы выполнить это расщепление, воспользуемся принципом локального равновесия. Для этого представим потенциал и давление в виде сумм

$$\Phi = \varphi_1 + \varphi_2$$
$$p = p_1 \times p_2 \qquad (4)$$

где индекс 1 относится к потоковым величинам, 2 — к квазиравновесным. Концентрации ионов представим в виде

$$c^{\pm} = c_1(r)\exp\left(\mp\frac{F\varphi_2}{RT}\right) \qquad (5)$$

Квазиравновесные величины связаны между собой теми же функциональными соотношениями (2), (3), что и равновесные; поэтому градиенты их не порождают потоков. Все потоки в системе связаны с градиентами потоковых величин φ_1, c_1, p_1. Легко видеть, что потоковая концентрация c_1 имеет смысл концентрации электролита в термостате, с которым данный малый объем раствора может находиться в равновесии. Существование такого термостата равносильно существованию локального равновесия. Иными словами, c_1 как раз и является примером параметра распределения, о котором говорится в приведенной выше выдержке из книги Ландау и Лифшица.

Подставим теперь выражения (4), (5) в уравнения (1). После несложных преобразований получим систему уравнений для потоковых величин

$$\eta\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{v} + \nabla p_1 + RT\,[(\gamma^+ + \gamma^-)\,\tilde{\nabla} c_1 + (z^+\gamma^+ - z^-\gamma^-)\,\nabla\tilde{\varphi}_1)] = 0$$
$$\mathrm{div}\,\mathbf{v} = 0 \qquad (6)$$
$$\mathrm{div}\,[(1 + \tilde{\gamma}^{\pm})(-D^{\pm}\nabla\tilde{c}_1 \mp D^{\pm} z^{\pm}\nabla\tilde{\varphi}_1 + \mathbf{v})] = 0$$

где $\gamma^{\pm} = (c_1/z^{\pm})\tilde{\gamma}^{\pm} = c_1/z^{\pm}[\exp(\mp z^{\pm}\varphi_2) - 1]$ — квазиравновесные избытки концентраций ионов в ДС; $\tilde{c}_1 = c_1/c_0$; $\tilde{\varphi} = (F\varphi)/(RT)$; и уравнения Пуассона — Больцмана для квазиравновесного потенциала

$$\Delta\tilde{\varphi}_2 = -\frac{\varkappa^2}{z^+ + z^-}\,[\exp(-z^+\tilde{\varphi}_2) - \exp(z^-\tilde{\varphi}_2)] - \Delta\tilde{\varphi}_1 \qquad (7)$$

где $\varkappa = (4\pi F^2 c_1(r)\,(z^+ + z^-)/\varepsilon RT)^{1/2}$ — обратный дебаевский радиус в равновесном с данной точкой растворе. В равновесии все уравнения системы (6) тождественно обращаются в нуль, а уравнение (7) сводится к уравнению для равновесного потенциала ДС — единственному нетривиальному уравнению системы (1) для полного равновесия.

Система (6), (7) полностью равносильна исходной; важно понимать, что при этом переходе не было сделано никаких предположений, кроме тех, которые и без того были сделаны неявно при записи системы (1). Выигрыш заключается пока в большей физической наглядности, но не в упрощении математической задачи.

Существенное и весьма общее математическое упрощение может быть достигнуто, если мы ограничимся рассмотрением линейных неравновесных явлений, т. е. предположим, что потоковые величины малы. Это предположение поддается апостериорной проверке и ни в коем случае не тождественно предположению о существовании локального равновесия: чтобы нарушить локальное равновесие, нужны внешние воздействия заведомо гораздо более сильные, чем необходимо для проявления нелинейных эффектов. В предположении слабости внешнего воздействия квазиравновесный потенциал выгодно представить в виде суммы равновесного потенциала φ_{eq} и поляризационного квазиравновесного потенциала φ_p

$$\tilde{\varphi}_2 = \tilde{\varphi}_{eq} + \tilde{\varphi}_p; \quad |\tilde{\varphi}_p| \ll 1 \qquad (8)$$

$\widetilde{\varphi}_{eq}$ не зависит от внешних воздействий, φ_p в первом приближении пропорционален им. Поэтому, чтобы сохранить в системе (6) главные члены, в ней необходимо заменить квазиравновесные избытки концентраций $\gamma^{\pm}$ на равновесные $\gamma_0^{\pm}=(c_0/z^{\pm})[\exp(\mp z^{\pm}\widetilde{\varphi}_{eq})-1]$, а уравнение (7) разложить по степеням малой величины $\widetilde{\varphi}_p$ ($\widetilde{\varphi}_{eq}$ при этом не предполагается малым)

$$\Delta\widetilde{\varphi}_{eq} = -\varkappa_0^2/(z^+ + z^-)[\exp(-z^+\varphi_{eq}) - \exp(z^-\varphi_{eq})] \tag{9}$$

$$\Delta\widetilde{\varphi}_p = \frac{\varkappa_0^2\widetilde{\varphi}_p}{z^+ + z^-}[z^+\exp(-z^+\widetilde{\varphi}_{eq}) + z^-\exp(z^-\varphi_{eq})] - \Delta\widetilde{\varphi}_1 - \frac{\varkappa_0^2\widetilde{c}_1}{z^+ + z^-}[\exp(-z^+\widetilde{\varphi}_{eq}) - \exp(z^-\varphi_{eq})] \tag{10}$$

где

$$\varkappa_0 = (4\pi F^2 c_0(z^+ + z^-)/\varepsilon RT)^{1/2}$$

Как видим, нахождение поляризационной добавки $\widetilde{\varphi}_p$ превратилось благодаря сделанным преобразованиям в отдельную задачу, уравнение для равновесного потенциала ДС полностью отщепилось от системы уравнений для потоковых величин, и однажды найденное решение его может быть использовано для расчета любого неравновесного линейного эффекта; уравнения для потоковых величин теперь линейны, и решение их не представляет принципиальных трудностей. В этом состоят математические упрощения, вносимые благодаря локальному равновесию предположением о линейности неравновесных процессов.

Укажем теперь способ апостериорной оценки справедливости этого предположения. Зададимся некоторыми значениями внешних воздействий на наш объект и решим систему уравнений (6); в результате мы найдем поля φ_1, c_1 и определим таким образом неоднородность, порождающую в силу уравнения (10) поляризационный потенциал. Решив это линейное уравнение, определим поле $\widetilde{\varphi}_p$ и сможем указать величину внешнего воздействия, при котором $|\widetilde{\varphi}_p| \ll 1$. В математической физике уравнение (10) носит название неоднородного уравнения Гельмгольца (к этому же классу относится и уравнение Дебая для малого равновесного потенциала ДС). Общим свойством его решений является экранирование, т. е. быстрый спад на расстояниях порядка дебаевской длины от области, где не равна нулю неоднородность. Поскольку вдали от частицы, за пределами ДС, потоковые потенциалы, как нетрудно видеть из (6), удовлетворяют уравнению Лапласа, то неоднородность отлична от нуля только в пределах ДС. Следовательно, в первом приближении по внешнему воздействию поляризационный потенциал и связанные с ним изменения концентраций ионов локализованы в пределах диффузной части ДС. В следующих приближениях, как показано в работах Симоновой и Духина [4, с. 195—213], возникают объемные заряды за пределами ДС, картина электрокинетических явлений усложняется и локальное равновесие уже не приводит к столь разительным математическим упрощениям.

Потоковые химические потенциалы. Линеаризованную систему уравнений (6)

$$\eta\,\mathrm{rot\,rot}\,\mathbf{v} + \nabla p_1 + RT[(\gamma_0^+ + \gamma_0^-)\nabla\widetilde{c}_1 + (\gamma_0^+ z^+ - \gamma_0^- z^-)\nabla\widetilde{\varphi}_1] = 0$$
$$\mathrm{div}\,\mathbf{v} = 0 \tag{11}$$
$$\mathrm{div}[(\gamma_0^{\pm} + 1)(-D^{\pm}\nabla\widetilde{c}_1 \mp D^{\pm}z^{\pm}\nabla\widetilde{\varphi}_1 + \mathbf{v})] = 0$$

можно представить в равносильном и более удобном в некоторых отношениях виде, введя вместо потоковых потенциала и концентрации по-

токовые химические потенциалы ионов $\mu_1^{\pm}$

$$\mu_1^{\pm} = c_1 \pm \varphi_1 z^{\pm} \qquad (12)$$

С использованием этих величин уравнения (11) принимают вид

$$\begin{gathered} \eta \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{v} + \nabla p_1 + RT\,[\gamma_0^+ \nabla \widetilde{\mu}_1^+ + \gamma_0^- \nabla \widetilde{\mu}_1^-] = 0 \\ \operatorname{div}\mathbf{v} = 0 \\ \operatorname{div}\,[\exp(\mp \widetilde{\varphi}_{eq})(-D^{\pm}\nabla\widetilde{\mu}_1^{\pm} + \mathbf{v})] = 0 \end{gathered} \qquad (13)$$

Потоковые химические потенциалы — это термодинамические силы, которые вызывают потоки ионов данного сорта. Поскольку электрический ток и диффузионный поток соли, вызываемые соответственно потоковыми электрическим потенциалом и химическим потенциалом электролита, представляют собой сочетания потоков ионов (см. формулу (1) в [1]), то возможно такое сочетание разностей потенциала и концентрации, при котором поток одного из ионов обратится в нуль; при другом их сочетании может обратиться в нуль поток ионов другого сорта. Ясно, что такие комбинации могут быть взяты в качестве термодинамических сил и выражение для производства энтропии может быть выражено через потоковые химические потенциалы, подобно тому как оно выражено в [5] через потоковые величины φ_1, c_1 (такое вычисление будет сделано в отдельном сообщении).

Прогресс, достигнутый при переходе от (11) к (13), состоит в том, что уравнения (13) симметричны относительно потоковых химических потенциалов. Эта симметрия есть отражение условности выбора знака электрических зарядов. Наличие ее открывает очень простой способ обобщения системы уравнений (13) на многоионные растворы: для каждого из сортов ионов надо ввести соответствующий потоковый химический потенциал и записать для него уравнение конвективной диффузии, а в уравнение Стокса добавить объемную силу, равную произведению равновесной избыточной концентрации ионов данного сорта на градиент их потокового химического потенциала (с обратным знаком). Существенно, что форма уравнений (13) не зависит от того, что является причиной возникновения избытков концентраций $c^{\pm}$: это может быть как поле равновесного потенциала ДС, так и поле сторонних потенциалов, описывающих нерастворяющие свойства граничных слоев [6]. Дальнейшее рассмотрение этих соображений будет сделано в отдельных сообщениях.

Равноправие электрических и концентрационных явлений. Тот факт, что приложение перепада концентрации к дисперсной системе должно вызывать течение жидкости в ней (проявляющееся как диффузиофорез или капиллярный осмос в зависимости от способности частиц к перемещению относительно ячейки), точно так же, как и приложение разности электрических потенциалов, был впервые отмечен Дерягиным. Им с сотрудниками было теоретически предсказано и экспериментально обнаружено течение воды в капилляре под действием перепада концентрации неэлектролита и высказано основополагающее предположение о том, что такое течение есть проявление диффузного строения адсорбционного слоя [7]. Позднее в работах Дерягина и Духина с сотрудниками было установлено существование аналогичных эффектов в растворах электролитов и построена теория, связывающая капиллярный осмос со свойствами ДС [8]. Наиболее глубокое теоретическое доказательство необходимости совместного учета действия электрических и концентрационных полей на дисперсную систему, основанное на термодинамике необратимых процессов, также принадлежит Дерягину и Духину [9]. Благодаря этим работам идеи, на которых основана предлагаемая теория ионофореза, стали в настоящее время общепризнанными. Принци-

пиальное равноправие концентрационных и электрических полей является основной идеей диффузионно-электрической теории электрокинетических явлений, имеющей надежное экспериментальное подтверждение [10]. Однако недостатком существующей в настоящее время формы диффузионно-электрической теории является то, что это равноправие появляется в ней только на уровне макроскопических наблюдаемых величин и не распространяется на локальные поля, на исходные уравнения теории. Раз равноправие является свойством решений уравнений, то оно должно быть и свойством самих уравнений. Следовательно, должна существовать форма этих уравнений, отражающая равноправие. Такие уравнения получены в данной работе (13). Каковы же пределы применимости представления о полном равноправии электрических и концентрационных полей?

Сравнение уравнений (11) и (6) показывает, что градиент концентрации производит действие, эквивалентное некоторому электрическому полю только в том случае, если полные перепады концентрации в рассматриваемой области малы по сравнению с самой концентрацией. Если это не так, то в диффузионных процессах возможно возникновение предельного потока и предельного разбавления, не возникающих при прохождении электрического тока (если числа переноса во всех точках системы одинаковы). Кроме того, при больших числах Пекле конвекция искажает распределение концентрации, обусловленное диффузией, и меняет величину диффузионных потоков, не изменяя величины электрического тока. Следовательно, полная эквивалентность электрических и концентрационных полей имеет место при условии линейности протекающих неравновесных процессов; в этих условиях приносит выгоду и представление о потоковых химических потенциалах.

Физический смысл «диффузионных» сил. Основным результатом, отличающим полученные уравнения (11), (13) от исходной системы (1), является возникновение в уравнении Стокса новых членов в выражении для объемной силы: наряду с привычной силой, равной произведению заряда ДС на электрическое поле, возникает «диффузионная» сила, равная произведению избытка концентрации электролита в ДС («концентрационного заряда») на градиент потоковой концентрации

$$\mathbf{f} = -RT\,[(\gamma_0^+ + \gamma_0^-)\,\nabla\tilde{c}_1 + (z^+\gamma_0^+ - z^-\gamma_0^-)\,\nabla\tilde{\varphi}_1] \tag{14}$$

Выражение этой силы через потоковые химические потенциалы имеет симметричный относительно сортов ионов вид суммы произведений избыточных концентраций ионов на градиенты потоковых химических потенциалов

$$\mathbf{f} = -RT\,[\gamma_0^+\nabla\tilde{\mu}_1^+ + \gamma_0^-\nabla\tilde{\mu}_1^-] \tag{15}$$

Поэтому если частица с двойным слоем закреплена и на нее действует перепад химического потенциала данного иона, то на жидкость в пределах ДС будет действовать некоторая сила, приводящая ее в движение. Так происходит ионоосмос [1]. Если же частица свободна, то она может прийти в движение, т. е. будет происходить ионофорез. Возникает, однако, вопрос: какая сила при этом приложена к частице? При электрофорезе к частице приложена электрическая сила, действующая на фиксированные заряды внутренней обкладки ДС. Что же является аналогом этой силы для диффузиофореза и ионофореза?

Авторы, которые получали на основе принципа локального равновесия выражения, аналогичные (14), относились к проделанным преобразованиям как к формальным заменам, упрощающим вычисления. Это относится к работам О'Брайена [11—13] и Прива [14]. Не было обращено должного внимания на смысл полученных выражений и в наших предыдущих работах [5, 15]. Только в статье Андерсона, Ловелла и

Прива [16] дано краткое, но наглядное объяснение: если у поверхности частицы концентрация растворенного вещества не равна объемной (пусть для простоты растворен неэлектролит), то это значит, что на молекулы его действует со стороны поверхности некоторая сила. Поскольку эта сила приводит к адсорбции молекул, назовем ее адсорбционной. Она равна с обратным знаком градиенту адсорбционного потенциала (тем самым мы предполагаем диффузное строение адсорбционного слоя). Если адсорбция положительна, то это означает, что молекулы притягиваются к поверхности частицы. Важно понять теперь, что при этом и частица притягивается к окружающим ее молекулам в силу третьего закона Ньютона. Если концентрация молекул со всех сторон одинакова, то результирующая сила, приложенная к частице, равна нулю. Если же молекул с одной стороны больше, чем с другой, то адсорбция с этой стороны увеличится и увеличится соответственно сила притяжения частицы к этим молекулам. Частица начнет двигаться в сторону большей концентрации растворенного вещества. Повторяя аналогичные рассуждения для случая отрицательной адсорбции, мы придем к выводу, что здесь диффузиофорез направлен в сторону меньшей концентрации растворенного вещества. К жидкости в пределах диффузного адсорбционного слоя приложена при этом сила вида (15), направленная в противоположную сторону. Часть этой силы за счет вязкого напряжения передается частице, скорость которой вследствие этого уменьшается; расчет показывает, что в случае тонкого диффузного адсорбционного слоя скорость определяется моментом адсорбционного слоя, как это впервые было показано еще в 1947 г. Дерягиным с сотр. [7]. Ионофорез в растворах электролитов качественно ничем не отличается от только что описанного диффузиофореза в неэлектролитах: адсорбция противоионов положительна, поэтому противоионофорез направлен в сторону, где их концентрация больше (точнее говоря, где выше их химический потенциал); адсорбция коионов отрицательна, и коионофорез направлен в сторону меньших значений химического потенциала коионов, что находится в соответствии с выведенными в [1] термодинамически формулами для ионофореза. При электрофорезе градиенты химических потенциалов ионов имеют противоположные знаки, поэтому скорости ко- и противоионофореза складываются. Если же приложить к системе перепад концентрации и обеспечить при этом отсутствие перепада электрического потенциала, то градиенты химических потенциалов ионов заведомо будут совпадать по направлению, а скорости ко- и противоионофореза будут вычитаться. Ясно, что при этом возможна ситуация, когда суммарная скорость может обратиться в нуль. Следовательно, скорость диффузиофореза в растворе электролита может менять знак в зависимости от условий — факт, впервые предсказанный Духиным в работе [17] (подчеркнем, что по сделанному предположению диффузионный потенциал отсутствует). Если частица слабо заряжена, то положительная адсорбция противоионов превышает отрицательную адсорбцию коионов на величину, пропорциональную φ_{eq}^2, поэтому для таких частиц в диффузиофорезе превалирует противоионофорез и они движутся в сторону большей концентрации электролита, что согласуется с известным результатом [8]. Для объяснения причины изменения знака диффузиофореза по мере роста заряда частицы требуется развить теорию ионофореза в поляризационном режиме, что будет сделано в отдельном сообщении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Коллоид. журн., 1985, т. 47, № 4, с. 757.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
3. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974. 304 с.

4. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976. 322 с.
5. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Коллоид. журн., 1981, т. 43, № 3, с. 540.
6. *Духин С. С., Ярощук А. Э., Дерягин Б. В.* Коллоид. журн., 1984, т. 46, № 4, с. 225.
7. *Дерягин Б., Сидоренков Г., Зубащенко Е., Киселева Е.* Коллоид. журн., 1947, т. 9, № 5, с. 334.
8. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Короткова А. А.* Коллоид. журн., 1961, т. 23, № 1, с. 53.
9. *Дерягин Б. В., Духин С. С.* В сб.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967, с. 304.
10. *Духин С. С., Ульберг З. Р., Дворниченко Г. Л., Дерягин Б. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 8, с. 1729.
11. *O'Brien R., White L.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. part 2, 1978, v. 74, № 8, p. 1607.
12. *O'Brien R., Hunter R.* Canad. J. Chem., 1981, v. 59, № 10, p. 1878.
13. *O'Brien R.* J. Colloid Interface Sci., 1983, v. 92, № 1, p. 204.
14. *Prieve D.* Adv. Colloid and Interface Sci., 1982, v. 16, № 2, p. 321.
15. *Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Коллоид. журн., 1981, т. 43, № 4, с. 652.
16. *Anderson J., Lowell M., Prieve D.* J. Fluid Mech., 1982, v. 117, p. 107.
17. *Духин С. С.* Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 98.

Институт коллоидной химии и
химии воды АН УССР
Киев

Поступила в редакцию
19.I.1984

THE KINETIC THEORY OF THE IONOPHORESIS OF COLLOIDS

Shilov V. N., Zharkykh N. I., Borkovskaya Yu. B.

Summary

Discussed is the application of the principle of the local equilibrium to the theory of electrokinetic phenomena. The simplifications entered by the consecutive application of that principle in the initial system of Stokes, Nernst-Planck and Poisson — Boltzmann equations, are not connected with any approximations, since these equations are not based on the local equilibrium. The expression for the volume force in the Stokes equation has been reduced to the form which is symmetrical with regard to the gradients of potential and the electrolyte concentration (it is also expressed through the gradients of the chemical potentials of separate ionic components). Thus, the essential equality between the electric and concentration effects on a double electric layer has been proved, the equality which is observed, not only on the level of the effects discussed, but also on the level of the starting equations of theory. Discussed is the physical cause of the «diffusion» force (the volume force acting within the range of the double electric layer, and proportional to the concentration gradient). It has been indicated that the physical cause is attributable to the attraction of a disperse particle to the molecules or ions adsorbed on its surface. Using the concept of «diffusion» forces as the basis, one discusses the qualitative picture of diffusionphoresis and ionophoresis.